



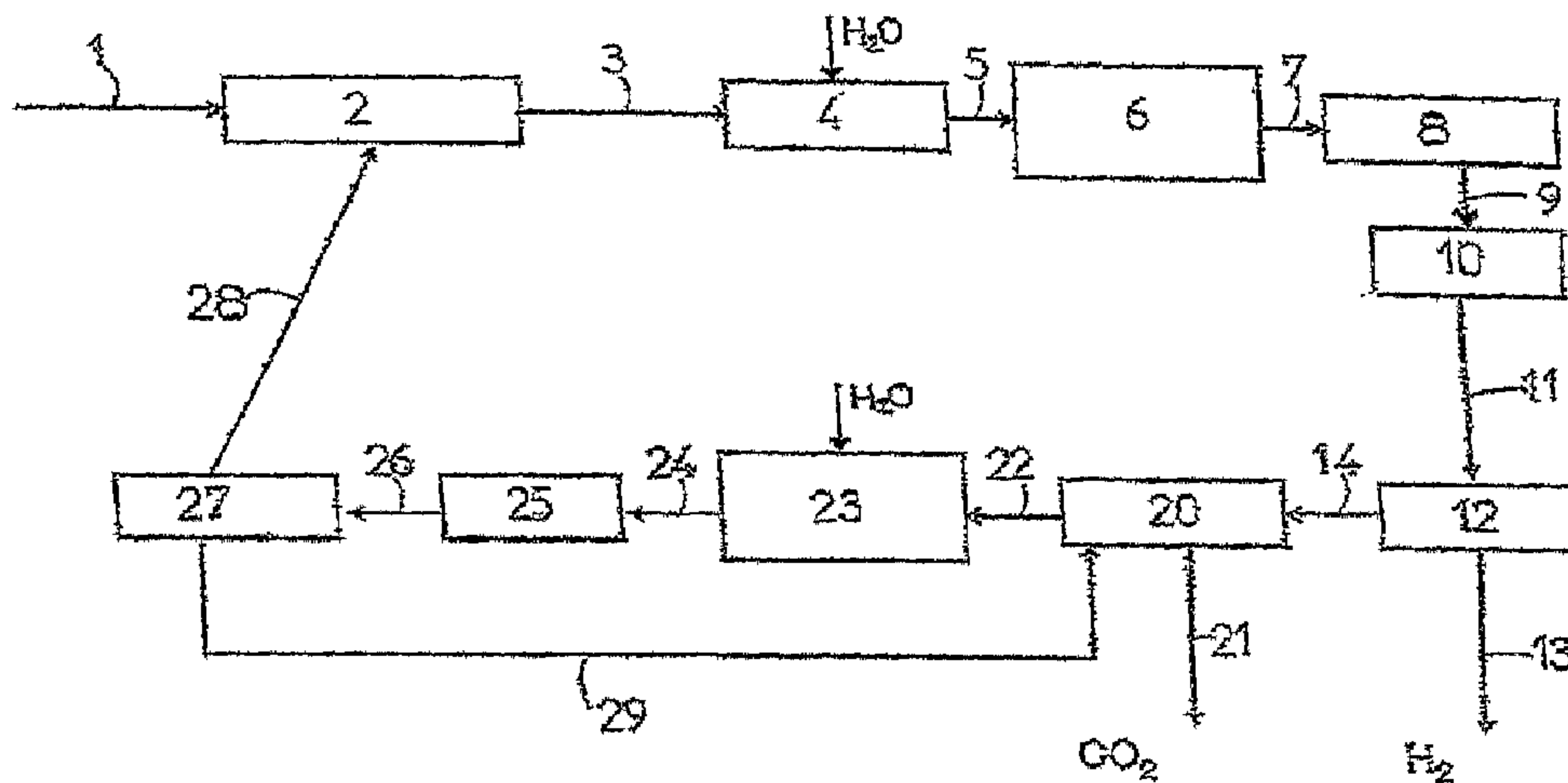
(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2011/03/16  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2011/10/13  
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2018/04/10  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2012/09/04  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2011/050532  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2011/124797  
 (30) Priorité/Priority: 2010/03/30 (FR1052341)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 3/38* (2006.01),  
*C01B 3/48* (2006.01), *C01B 3/50* (2006.01),  
*C01B 3/56* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:  
 DARDE, ARTHUR, FR;  
 VALENTIN, SOLENE, FR;  
 COURT, PHILIPPE, FR;  
 TRANIER, JEAN-PIERRE, FR;  
 TRAVERSAC, XAVIER, FR;  
 TERRIEN, PAUL, US

(73) Propriétaire/Owner:

(54) Titre : PROCÉDE POUR UNE PRODUCTION D'HYDROGENE AVEC EMISSION DE CO<sub>2</sub> REDUITE  
 (54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN WITH REDUCED CO<sub>2</sub> EMISSIONS



(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne un procédé de production d'hydrogène avec émissions de dioxyde de carbone réduites à partir d'un mélange d'hydrocarbures dans lequel le mélange d'hydrocarbures est reformé (2) pour produire un gaz de synthèse qui est

**(73) Propriétaires(suite)/Owners(continued):**

L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, FR

**(74) Agent:** ROBIC**(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):**

refroidi (4), puis traité dans un réacteur de shift (HT shift) (6) de sorte à être enrichi en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Optionnellement séché (10), il est traité dans une unité PSA (12) de purification d'hydrogène pour produire de l'hydrogène, le résiduaire étant traité par condensation partielle en vue de capturer du CO<sub>4</sub> (20), avant d'être envoyé en tant que combustible vers le reformage (28). Selon l'invention, les émissions de CO<sub>2</sub> dans les fumées sont réduites par transformation du monoxyde de carbone du gaz de synthèse n'ayant pas réagi lors de la réaction de shift à haute température en dioxyde de carbone via une seconde réaction de shift (23) en aval du PSA, et capture du CO<sub>2</sub> supplémentaire (27) ainsi généré préalablement à l'envoi en tant que combustible.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
13 octobre 2011 (13.10.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2011/124797 A1**

- (51) Classification internationale des brevets :  
C01B 3/38 (2006.01) C01B 3/56 (2006.01)  
C01B 3/48 (2006.01) C01B 3/50 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2011/050532
- (22) Date de dépôt international :  
16 mars 2011 (16.03.2011)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1052341 30 mars 2010 (30.03.2010) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75 Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DARDE, Arthur [FR/FR]; 32 boulevard Saint-Marcel, F-75005 Paris (FR). VALENTIN, Solène [FR/FR]; Square Maurice Denis, 2 rue des Capucins, F-92190 Meudon (FR). COURT, Philippe [FR/FR]; 16, Bld de la Libération, F-94300 Vincennes (FR). TRANIER, Jean-Pierre [FR/FR]; 15 sentier des Jardins, F-94240 L'Hay-les-Roses (FR). TRAVERSAC, Xavier [FR/FR]; 3 rue de Wattignies, F-75012 Paris (FR). TERRIEN, Paul [FR/US]; 2400 Chestnut Street APT 3203, Philadelphia, 19103 (US).
- (74) Mandataire : MELLUL-BENDELAC, Sylvie; L'AIR LIQUIDE S.A., Direction de la Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN WITH REDUCED CO<sub>2</sub> EMISSIONS

(54) Titre : PROCEDE POUR UNE PRODUCTION D'HYDROGÈNE AVEC EMISSION DE CO<sub>2</sub> REDUITE

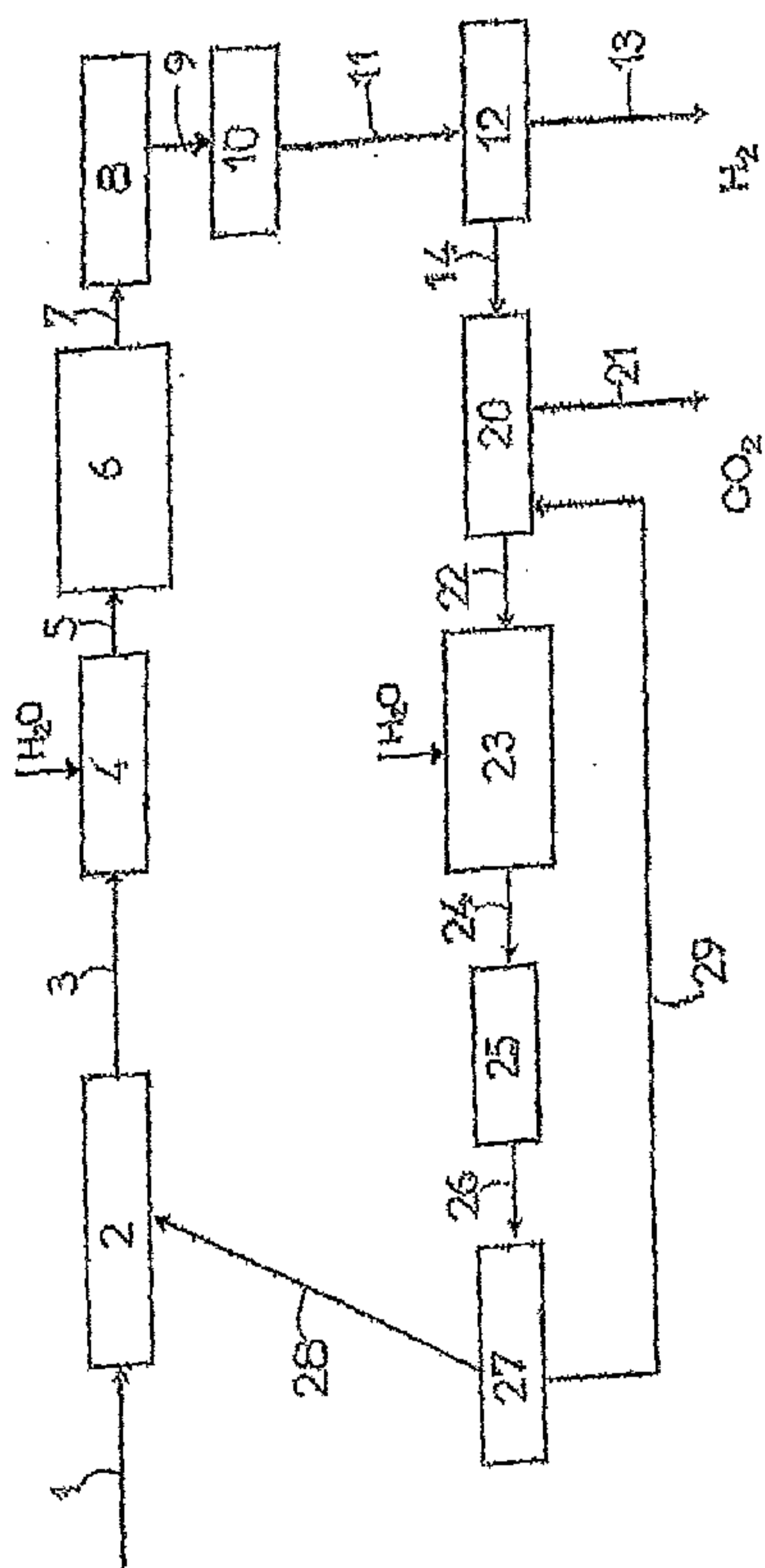


Fig. 1

(57) Abstract : The present invention relates to a method for producing hydrogen, with reduced carbon dioxide emissions, from a hydrocarbon mixture. In said method, the hydrocarbon mixture is reformed (2) so as to produce a synthetic gas that is cooled (4) then treated in a (HT) shift reactor (6) so as to be enriched with H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. Optionally dried (10), said mixture is treated in a PSA hydrogen purification unit (12) in order to produce hydrogen. The residue is treated by means of partial condensation with a view to capturing CO<sub>4</sub> (20) before said residue is sent as fuel to reforming (28). According to the invention, the CO<sub>2</sub> emissions in the fumes are reduced by converting the carbon monoxide, from the synthetic gas that has not reacted during the high-temperature shift reaction, into carbon dioxide via a second shift reaction (23) downstream from the PSA. The CO<sub>2</sub> emissions are moreover reduced by capturing the thus-generated additional CO<sub>2</sub> (27) prior to sending it as fuel.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de production d'hydrogène avec émissions de dioxyde de carbone réduites à partir d'un mélange d'hydrocarbures dans lequel le mélange d'hydrocarbures est reformé (2) pour produire un gaz de synthèse qui est refroidi (4), puis traité dans un réacteur de shift (HT shift) (6) de sorte à être enrichi en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Optionnellement séché (10), il est traité dans une unité PSA (12) de purification d'hydrogène pour produire de l'hydrogène, le résiduaire étant traité par condensation partielle en vue de capturer du CO<sub>4</sub> (20), avant d'être envoyé en tant que combustible vers le reformage (28). Selon l'invention, les émissions de CO<sub>2</sub> dans les fumées sont réduites

[Suite sur la page suivante]

WO 2011/124797 A1

**WO 2011/124797 A1**

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

**(84) États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,

LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté (règle 4.17.v))*

**Publiée :**

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

---

par transformation du monoxyde de carbone du gaz de synthèse n'ayant pas réagi lors de la réaction de shift à haute température en dioxyde de carbone via une seconde réaction de shift (23) en aval du PSA, et capture du CO<sub>2</sub> supplémentaire (27) ainsi généré préalablement à l'envoi en tant que combustible.

## **Procédé pour une production d'hydrogène avec émission de CO<sub>2</sub> réduite**

La présente invention concerne un procédé de production d'hydrogène combiné à une capture de CO<sub>2</sub>, dans lequel le mélange d'hydrocarbures est reformé pour produire un gaz de synthèse qui est refroidi, puis enrichi en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, optionnellement séché, et traité dans une unité PSA de purification d'hydrogène pour produire de l'hydrogène, le résiduaire étant traité en vue de capturer du CO<sub>2</sub> ; elle concerne aussi une installation apte à la mise en œuvre du procédé.

Le changement climatique est l'un des grands problèmes environnementaux actuels ; l'accroissement de la concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère, notamment en dioxyde de carbone, en est une cause essentielle. Diminuer les émissions de gaz à effet de serre, et tout particulièrement diminuer les émissions de CO<sub>2</sub> est un des grands défis qui s'imposent à l'homme.

Le CO<sub>2</sub> d'origine humaine provient d'origines diverses, chaque type d'émission doit être diminué. L'une des émissions essentielles est cependant celle qui est issue de la combustion des combustibles, tout particulièrement des combustibles fossiles.

La communauté européenne s'est engagée à atteindre une réduction de 8% de ses émissions de gaz à effet de serre entre 2008 et 2012 comparé au niveau de 1990. Pour aider à atteindre ce résultat, un marché des émissions de gaz à effet de serre (ETS, Emission Trading System) a été établi. C'est ainsi que les sites industriels doivent acheter des quotas correspondant à leurs émissions de gaz à effet de serre, et particulièrement de dioxyde de carbone.

Les unités produisant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone émettent du dioxyde de carbone par la combustion de combustibles carbonés. Le CO<sub>2</sub> contenu dans les fumées provient ainsi de la combustion de gaz non valorisés générés dans le procédé et recyclés sous forme de combustibles, et de combustibles additionnels tels que le naphta et le gaz naturel.

S'ils ne sont pas encore concernés, les sites de production de H<sub>2</sub>/CO seront inclus dans l'ETS à partir de 2013.

Par ailleurs, de nombreux autres pays tels que le Canada ou les Etats-Unis se proposent d'instaurer également un marché de quotas d'émissions de CO<sub>2</sub>.

Ainsi, parce qu'ils seront bientôt soumis à cette contrainte, ces sites et en particulier les sites de production d'hydrogène se doivent de développer dès à présent des solutions de capture de CO<sub>2</sub> à haut rendement.

Une partie du CO<sub>2</sub> émis dans les fumées provient de la combustion de combustibles carbonés recyclés depuis le procédé ; les gaz non valorisés renvoyés vers la combustion contiennent en proportions variables du méthane, du dioxyde de carbone, de l'azote et aussi de l'hydrogène.

Afin de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub> par les fumées, une solution consiste à traiter les fumées afin de capter le CO<sub>2</sub> en aval de la combustion, une deuxième solution consiste à diminuer l'apport en CO<sub>2</sub> provenant des gaz recyclés.

C'est cette seconde solution que l'invention vise à améliorer. En effet, la première solution traite des fumées où le CO<sub>2</sub> est dilué dans l'azote de l'air de combustion, ce qui rend la séparation du CO<sub>2</sub> plus coûteuse.

L'objectif de la présente invention est de diminuer l'apport en espèces génératrices de CO<sub>2</sub> en provenance des gaz recyclés, tout en maintenant l'efficacité de la combustion. Il s'agit, non seulement de diminuer l'apport en CO<sub>2</sub>, mais aussi de diminuer l'apport en espèces génératrices de CO<sub>2</sub> par combustion (CO et CH<sub>4</sub> principalement).

L'invention est particulièrement utile dans le cas particulier de la production d'hydrogène.

Lorsque l'on souhaite produire de l'hydrogène à partir d'un gaz riche en hydrogène - typiquement un gaz de synthèse enrichi en hydrogène par réaction de shift à température élevée (HT Shift) en présence de vapeur d'eau (selon la réaction  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) - , le procédé utilisé pour la séparation et la purification de l'hydrogène est le procédé d'adsorption par modulation de pression ou PSA (Pressure Swing adsorption). Ce procédé permet de générer un flux d'hydrogène pur - de pureté supérieure en général à 99% en volume - et un gaz résiduaire appauvri en hydrogène concentrant les autres espèces présentes dans le mélange initial à purifier, et parmi celles-ci, le CO<sub>2</sub>.

Une solution actuellement utilisée pour capturer le CO<sub>2</sub> présent dans le gaz de procédé consiste à le récupérer sur le résiduaire de l'unité de purification de l'hydrogène, via une unité de compression et purification (CPU) - donc avant la combustion qui dilue le CO<sub>2</sub> dans l'azote de l'air de combustion - . Cette solution est notamment décrite dans le document WO 2006/054008.

Un procédé de production d'hydrogène se doit d'intégrer un procédé de capture de CO<sub>2</sub>, présentant un haut rendement de capture du CO<sub>2</sub>.

L'invention a donc pour objectif - afin de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub> dans les fumées - de transformer des espèces génératrices de CO<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> non pas lors de la combustion, mais en amont du recyclage, le CO<sub>2</sub> supplémentaire ainsi produit pouvant être capturé spécifiquement ou avec le CO<sub>2</sub> existant précédemment.

Le dioxyde de carbone est récupéré par traitement du résiduaire de l'unité de purification de l'hydrogène (unité d'adsorption par modulation de pression – PSA H<sub>2</sub>). Ce traitement est réalisé dans une unité de compression et purification (CPU) par refroidissement du résiduaire du PSA jusqu'à condensation partielle et obtention d'un liquide riche en dioxyde de carbone et un nouveau résiduaire, gazeux contenant les composés incondensables issus du traitement par CPU.

On s'est jusqu'à présent intéressé au traitement du résiduaire de PSA en vue de capturer une partie importante du CO<sub>2</sub> contenu dans le gaz de synthèse et de limiter ainsi les émissions de CO<sub>2</sub> dans les fumées de combustion, il reste que le recyclage des gaz résiduaires de ce traitement de capture – capture réalisée en général dans une unité de compression et purification (CPU) – est susceptible de générer aussi une quantité encore importante de CO<sub>2</sub> dans les fumées de combustion ; ce CO<sub>2</sub> provenant de molécules carbonées autres que le CO<sub>2</sub>, mais pouvant produire du CO<sub>2</sub> (essentiellement CO et CH<sub>4</sub>).

Afin d'améliorer le rendement de capture du CO<sub>2</sub>, il est connu de traiter les gaz incondensables issus de la CPU par perméation membranaire, le but étant d'obtenir un courant riche en méthane pour en recycler une partie dans la zone de combustion du four et une partie dans la zone de reformage.

C'est ce qui est décrit dans le document WO 2006/054008 qui enseigne un procédé de productions combinées d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un gaz de synthèse obtenu par reformage de gaz naturel dans lequel un fluide enrichi en dioxyde de carbone est récupéré par traitement du résiduaire de l'unité PSA H<sub>2</sub>, ce traitement permettant l'obtention d'au moins un courant liquide ou supercritique riche en CO<sub>2</sub> et d'un second courant gazeux riche en H<sub>2</sub> et contenant la majorité du CO<sub>2</sub> restant, ce document divulgue en outre de traiter ce second courant dans une unité de perméation afin de produire deux flux qui seront, pour le premier qui est enrichi en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, recyclé dans la charge alimentant le PSA, tandis que le second qui contient CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, etc... est envoyé vers le four de reformage, incluant la partie combustion des gaz combustibles et la partie conversion du méthane en hydrogène.

Cependant, avec cette solution, le méthane et le monoxyde de carbone présents dans le second courant issu du traitement du résiduaire du PSA sont toujours introduits dans les brûleurs et génèrent donc du CO<sub>2</sub>, par combustion, qui est donc toujours rejeté à l'atmosphère.

Afin de limiter les émissions de CO<sub>2</sub>, l'invention a pour but de limiter l'apport - au niveau des brûleurs - d'espèces émettrices de CO<sub>2</sub> par combustion (CH<sub>4</sub>, CO et CO<sub>2</sub>), et tout particulièrement d'éliminer du recyclage les espèces présentant le plus mauvais rapport pouvoir calorifique intrinsèque / dioxyde de carbone émis. Ainsi que le montre le tableau ci-dessous, les espèces à éliminer du recyclage en tant que combustible sont donc en premier lieu, le dioxyde de carbone lui-même, dont le pouvoir calorifique intrinsèque est nul, mais aussi le monoxyde de carbone dont le pouvoir calorifique intrinsèque est trois fois plus faible que celui du méthane. L'espèce la plus intéressante pour une combustion sans émission de CO<sub>2</sub> étant tout naturellement l'hydrogène.

Espèces	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Kcal/NM <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> généré	∞ (infini)	8550	3020	0

Pour cela, la solution de l'invention consiste à combiner des opérations unitaires de transformations et/ ou de séparations d'espèces, appliquées à des flux judicieusement choisis dans le but d'optimiser la capture de CO<sub>2</sub> et par là-même de limiter de manière significative les émissions de CO<sub>2</sub> générées par le recyclage partiel des gaz résiduaire condensables de l'unité de compression et purification ou CPU dans le procédé de production d'hydrogène.

L'invention a ainsi plus particulièrement pour objet un procédé de production d'hydrogène combinée à une capture de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures comportant au moins les étapes suivantes :

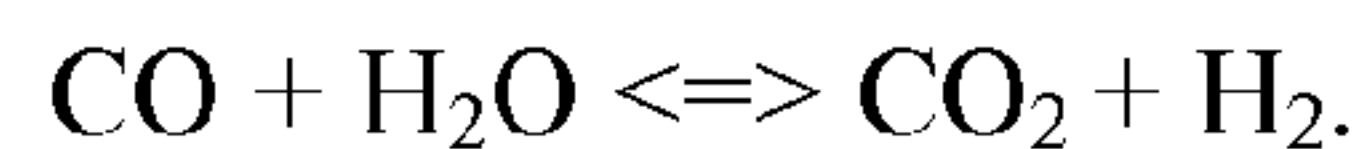
- une étape (a) de reformage du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention d'un gaz de synthèse contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du méthane, de la vapeur d'eau ainsi que des impuretés,
- une étape (b) de refroidissement du gaz de synthèse avec récupération de la chaleur disponible,
- une étape (c) de réaction de shift de tout ou partie du gaz de synthèse refroidi pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone avec production correspondante d'hydrogène,

- une étape (d) de refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> issu de l'étape (c) avec séparation de l'eau condensée,
- une étape (e) facultative de séchage additionnel du gaz de synthèse refroidi pour l'obtention d'un gaz de synthèse sec (de teneur en eau inférieure à 200 ppm).
- une étape (f) de séparation de constituants du gaz de synthèse sec dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA H<sub>2</sub>) permettant l'obtention d'un flux à haute pression enrichi en hydrogène et d'un flux Rpsa de gaz résiduaire de PSA contenant majoritairement du dioxyde de carbone et de l'hydrogène, mais aussi du monoxyde de carbone, du méthane et des impuretés, ainsi que des étapes de traitement du flux Rpsa comportant au moins :
  - une étape (g) de compression dudit flux Rpsa résiduaire telle que sa pression soit comprise entre 20 et 100 bars,
  - une étape (h) de traitement d'un flux X issu - directement ou indirectement - du flux Rpsa pour séparer du CO<sub>2</sub> permettant l'obtention d'un flux de CO<sub>2</sub> liquide ou supercritique et d'un résiduaire de capture Rc gazeux, enrichi en hydrogène et en autres constituants incondensables,
  - une étape (i) de traitement du résiduaire de capture Rc pour produire au moins un courant à recycler en tant que combustible dans le four de reformage,caractérisé en ce que le procédé comprend en outre, en aval de l'étape (f), une étape (j) supplémentaire de traitement du flux Rpsa, laquelle étape (j) est située en amont d'une étape de séparation du CO<sub>2</sub>, et laquelle étape (j) est une deuxième étape de réaction de shift pouvant être suivie d'une élimination d'eau, produisant ainsi un gaz sec appauvri en CO, et enrichi en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>.

On pourra, en cas de besoin faire précéder l'étape (g) d'une étape de séchage du flux Rpsa pour élimination des molécules d'eau contenues dans le résiduaire Rpsa et obtenir ainsi un résiduaire Rpsa suffisamment sec pour éviter la condensation d'acide carbonique dans l'étape (g).

Le flux X traité dans l'étape (h) peut être directement issu du flux Rpsa, dans ce cas, l'étape (j) sera suivie d'une étape supplémentaire de séparation du CO<sub>2</sub>. Le flux X peut aussi être indirectement issu du flux Rpsa, c'est-à-dire être le produit d'un traitement auquel a été soumis le flux Rpsa - par exemple une étape (j) -, et l'étape (h) constitue dans ce cas ladite étape de séparation du CO<sub>2</sub> tel que décrit ci-dessus.

Le traitement de l'invention a ainsi pour but de transformer le monoxyde de carbone qui n'a pas été transformé lors de la première réaction de shift de l'étape (c) de sorte à éliminer du monoxyde de carbone qui sans ce traitement complémentaire serait encore présent dans le flux **final à recycler**. Cette transformation par réaction de déplacement avec la vapeur d'eau s'effectue selon la réaction :



Une réaction de shift n'assure pas une transformation totale, d'autant moins qu'elle est réalisée à température élevée ; elle permet une transformation plus importante du CO en CO<sub>2</sub> à température moyenne (MT shift), et encore plus à basse température (LT shift).

La réaction de shift de l'étape (c) est généralement réalisée à température haute (la température de sortie est comprise entre 250 et 480°C) puisqu'elle s'applique au gaz de synthèse généré à une très haute température, et spécialement refroidi pour mettre en œuvre cette réaction. Il reste donc en sortie d'étape (c) une proportion importante de monoxyde de carbone n'ayant pas réagi. C'est ce monoxyde de carbone restant qui va réagir par la suite lors de l'étape (j). Le CO<sub>2</sub> ainsi formé est éliminé par séparation, soit seul soit en même temps que le CO<sub>2</sub> présent en sortie de la première étape de shift (c), selon la localisation de cette étape supplémentaire selon l'invention. Cette seconde étape de shift, réalisée à moyenne ou basse température (la température de sortie est comprise entre 200 et 300°C) permet d'éliminer l'essentiel du CO qui serait renvoyé en tant que combustible vers le reformage, et donc de diminuer de manière notable la quantité de CO<sub>2</sub> dans les fumées.

Cette étape de shift supplémentaire peut être réalisée en différentes localisations du procédé, dès lors qu'une étape de séparation du CO<sub>2</sub> produit est comprise dans le procédé aval. C'est ainsi que selon des variantes préférées :

- l'étape (j) est alimentée par le résiduaire Rpsa comprimé issu de l'étape (g), et le gaz shifté et éventuellement séché issu de l'étape (j) - constitue le flux X qui alimente l'étape (h), laquelle étape (h) constitue dans ce cas la dite étape au cours de laquelle du CO<sub>2</sub> est séparé, tel que décrit ci-dessus ;
- l'étape (j) est alimentée par le résiduaire de capture Rc issu de l'étape (h), et le gaz shifté - et éventuellement séché issu de l'étape (j) - est ensuite traité dans une étape (k) qui sépare le CO<sub>2</sub> - qui sera renvoyé pour alimenter l'étape (h) - et produit un gaz riche en H<sub>2</sub> apte à être recyclé comme combustible propre ; de préférence, l'étape (k) est une étape d'adsorption par modulation de pression via un PSA CO<sub>2</sub>,

puis le résiduaire riche en hydrogène issu de ladite étape d'adsorption est recyclé comme combustible propre dans le reformage ;

- l'étape (j) peut être alimentée par le perméat enrichi en hydrogène, CO et CO<sub>2</sub> d'une membrane en aval de l'étape (h), et le gaz shifté – et éventuellement séché issu de l'étape (j) – est ensuite recyclé en entrée de l'étape (f) de séparation par adsorption à modulation de pression.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci concerne une installation pour une production d'hydrogène combinée à une capture de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comprenant au moins :

- un module de reformage du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention d'un gaz de synthèse,
- au moins un premier module de refroidissement du gaz de synthèse avec des moyens pour la récupération de la chaleur disponible,
- un module de conversion inverse à la vapeur (shift) du gaz de synthèse,
- un module de refroidissement du gaz de synthèse shifté avec condensation de la vapeur d'eau et récupération de l'eau condensée,
- un module optionnel de séchage du gaz de synthèse shifté et refroidi,
- une unité de purification par adsorption par modulation de pression (ou PSA) du gaz de synthèse sec permettant l'obtention d'hydrogène et d'un résiduaire R<sub>psa</sub>,

ainsi que :

- un module de compression apte à comprimer le résiduaire du PSA jusqu'à une pression comprise entre 20 et 100 bars,
- des moyens pour la mise en œuvre de l'étape (h) de traitement d'un flux X issu (directement ou indirectement) du flux R<sub>psa</sub> pour séparer du CO<sub>2</sub> permettant l'obtention d'un flux de CO<sub>2</sub> liquide ou supercritique et d'un résiduaire de capture R<sub>c</sub> gazeux, enrichi en hydrogène et en autres constituants incondensables,
- des moyens de traitement du résiduaire de capture R<sub>c</sub> pour produire au moins un courant à recycler en tant que combustible dans le four de reformage,

et dans laquelle l'installation comprend en outre, en aval du module de compression, et en amont d'un moyen de séparation du CO<sub>2</sub>, un second module de conversion inverse pouvant être suivi d'un module d'élimination d'eau.

Selon des variantes préférées, l'installation comprend tout ou partie des moyens suivants :

- des moyens d'alimentation du second module de conversion inverse en le résiduaire Rpsa comprimé, et des moyens destinés à alimenter les moyens pour la mise en œuvre de l'étape (h) en gaz shifté issu du second module de conversion ,pouvant être suivi d'un module d'élimination d'eau ;
- 5
- des moyens d'alimentation du second module de conversion inverse en le résiduaire de capture Rc issu des moyens pour la mise en œuvre de l'étape (h), ainsi que des moyens de traitement du gaz shifté issu de l'étape (j) pour séparer le CO<sub>2</sub> et produire un gaz riche en H<sub>2</sub>, ainsi que des moyens d'alimentation des moyens pour la mise en œuvre de l'étape (h) en ledit CO<sub>2</sub> séparé et des moyens aptes à recycler ledit gaz
- 10
- riche en H<sub>2</sub> comme combustible ; avantageusement, lesdits moyens de traitement du gaz shifté issu de l'étape (j) pour séparer le CO<sub>2</sub> et produire un gaz riche en H<sub>2</sub> comprennent une unité de séparation de CO<sub>2</sub> par adsorption à modulation de pression du type PSA CO<sub>2</sub>.
- des moyens de perméation membranaire pour traiter le résiduaire de capture Rc, des
- 15
- moyens d'alimentation du second module de conversion inverse en le perméat enrichi en hydrogène, CO et CO<sub>2</sub> issus des moyens de perméation membranaire, et des moyens d'alimentation de l'unité de purification par adsorption par modulation de pression (ou PSA) du gaz de synthèse sec permettant l'obtention d'hydrogène et d'un résiduaire Rpsa en le gaz shifté issu dudit second module de conversion
- 20
- pouvant être suivi d'un module d'élimination d'eau.

Plus particulièrement, la présente invention vise un procédé de production d'hydrogène combinée à une capture de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures comportant au moins les étapes suivantes :

- une étape( a) de reformage du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention d'un
- 25
- gaz de synthèse contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du méthane, de la vapeur d'eau ainsi que des impuretés,
- une étape (b) de refroidissement du gaz de synthèse avec récupération de la chaleur disponible,
- une étape (c) de réaction de shift de tout ou partie du gaz de synthèse refroidi
- 30
- pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en présence d'eau avec production correspondante d'hydrogène,
- une étape (d) de refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> issu de l'étape (c) avec séparation de l'eau condensée,

- une étape (e) facultative de séchage additionnel du gaz de synthèse refroidi pour obtenir un gaz de synthèse sec,
  - une étape (f) de séparation de constituants du gaz de synthèse sec dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA H<sub>2</sub>) permettant l'obtention d'un flux à haute pression enrichi en hydrogène et d'un flux Rpsa de gaz résiduaire de PSA contenant majoritairement du dioxyde de carbone et de l'hydrogène, mais aussi du monoxyde de carbone, du méthane et des impuretés,
- ainsi que des étapes de traitement du flux Rpsa comportant au moins :
- une étape (g) de compression dudit flux Rpsa résiduaire telle que sa pression soit comprise entre 20 et 100 bars,
  - une étape (h) de traitement d'un flux X issu - directement ou indirectement - du flux Rpsa pour séparer du CO<sub>2</sub> permettant l'obtention d'un flux de CO<sub>2</sub> liquide ou supercritique et d'un résiduaire de capture Rc gazeux, enrichi en hydrogène et en autres constituants incondensables,
  - une étape (i) de traitement du résiduaire de capture Rc pour produire au moins un courant à recycler en tant que combustible dans le four de reformage,
- caractérisé en ce que le procédé comprend en outre - en aval de l'étape (f) - une étape (j) supplémentaire de traitement du flux Rpsa, laquelle étape (j) est située en amont d'une étape de séparation de CO<sub>2</sub>, laquelle étape (j) est une deuxième étape de réaction de shift pouvant être suivie d'une élimination d'eau, produisant ainsi un gaz sec appauvri en CO, et enrichi en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>, laquelle étape (j) est alimentée par le résiduaire de capture Rc issu de l'étape (h), et le gaz shifté issu de l'étape (j) est ensuite traité dans une étape(k) pour séparer le CO<sub>2</sub> qui sera renvoyé pour alimenter l'étape (h) et produire un gaz riche en H<sub>2</sub> apte à être recyclé comme combustible propre.
- Selon un autre aspect, l'invention vise une installation pour une production d'hydrogène combinée à une capture de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comprenant au moins :
- un module de reformage du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention d'un gaz de synthèse,
  - au moins un premier module de refroidissement du gaz de synthèse avec des moyens pour la récupération de la chaleur disponible,

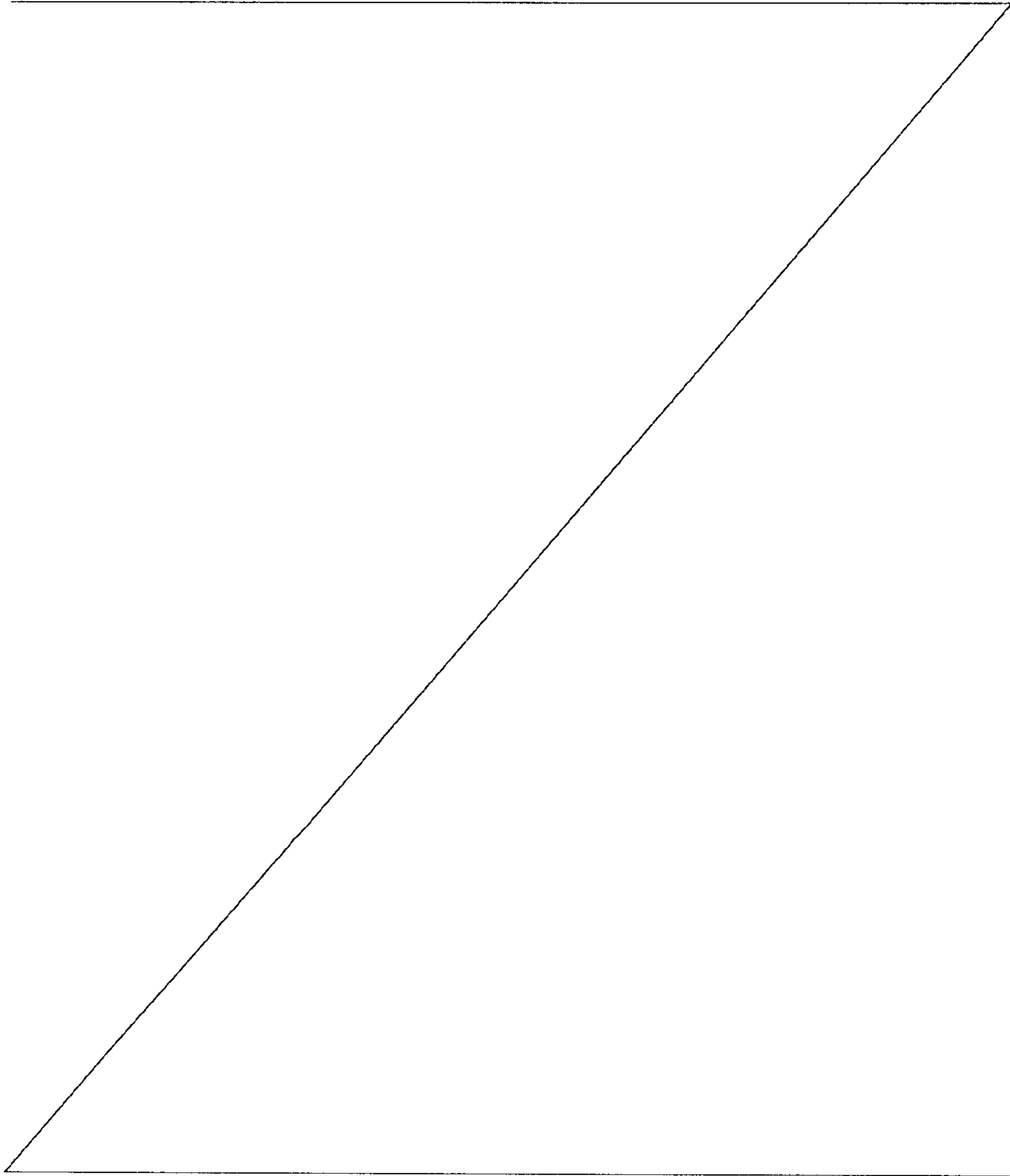
- un module de conversion inverse à la vapeur (shift) du gaz de synthèse,
- un module de refroidissement du gaz de synthèse shifté avec condensation de la vapeur d'eau et récupération de l'eau condensée,
- un module optionnel de séchage du gaz de synthèse shifté et refroidi,
- 5 - une unité de purification par adsorption par modulation de pression (ou PSA) du gaz de synthèse sec permettant l'obtention d'hydrogène et d'un résiduaire Rpsa, ainsi que :
- un module de compression apte à comprimer le résiduaire du PSA jusqu'à une pression comprise entre 20 et 100 bars,
- 10 - des moyens pour la mise en œuvre de l'étape (h) de traitement d'un flux X issu (directement ou indirectement) du flux Rpsa pour séparer du CO<sub>2</sub> permettant l'obtention d'un flux de CO<sub>2</sub> liquide ou supercritique et d'un résiduaire de capture Rc gazeux, enrichi en hydrogène et en autres constituants incondensables,
- des moyens de traitement du résiduaire de capture Rc pour produire au moins un  
15 courant à recycler en tant que combustible dans le four de reformage, caractérisé en ce que l'installation comprend en outre :
- en aval du module de compression de l'étape (g) et en amont d'un moyen de séparation du CO<sub>2</sub>, un second module de conversion inverse pouvant être suivi d'un module d'élimination d'eau,
- 20 - des moyens d'alimentation du second module de conversion inverse en le résiduaire de capture Rc issu des moyens pour la mise en œuvre de l'étape (h),
- des moyens de traitement du gaz shifté issu de l'étape (j) pour séparer le CO<sub>2</sub> et produire un gaz riche en H<sub>2</sub>, ainsi que
- des moyens d'alimentation des moyens pour la mise en œuvre de l'étape (h) en  
25 ledit CO<sub>2</sub> séparé, et
- des moyens aptes à recycler ledit gaz riche en H<sub>2</sub> comme combustible.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après d'exemples de mise en œuvre non limitatifs, descriptions faites en référence aux figures annexées dans lesquelles :

- 30 • la Figure 1 est une vue schématique d'un procédé de production d'hydrogène combiné avec une capture de dioxyde de carbone selon l'invention, dans lequel la

(seconde) étape de shift selon l'invention est réalisée sur le résiduaire issu de l'étape de séparation de CO<sub>2</sub> par CPU, et le produit de la réaction étant traité par un PSA CO<sub>2</sub>,

- la Figure 2 est une vue schématique d'un procédé de production d'hydrogène combiné avec une capture de dioxyde de carbone selon l'invention, dans lequel la (seconde) étape de shift selon l'invention est placée en aval de la séparation d'hydrogène par PSA et en amont de l'étape de séparation de CO<sub>2</sub> par CPU,



- la Figure 3 est une vue schématique d'un procédé de production d'hydrogène combiné avec une capture de dioxyde de carbone selon l'invention, dans lequel la (seconde) étape de shift selon l'invention est réalisée sur le perméat de la perméation membranaire du résiduaire issu de l'étape de séparation de CO<sub>2</sub> par CPU.

La Figure 1 décrit ainsi un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention dans lequel une charge d'hydrocarbures 1 mélangée à de la vapeur d'eau (non représentée) alimente un reformeur 2 pour générer un gaz de synthèse 3 contenant au moins du méthane, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. Cette étape de reformage à la vapeur est réalisée dans un four de vapo-reformage contenant des tubes remplis de catalyseurs, la chaleur nécessaire au reformage étant apportée par combustion. Le gaz de synthèse 3 est alors refroidi en 4, le gaz de synthèse refroidi 5 étant ensuite soumis en 6 à une réaction de shift durant laquelle le monoxyde de carbone réagit avec de l'eau (représentée mais non référencée) pour être – pour partie – transformé en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, permettant ainsi d'améliorer la production d'hydrogène. La réaction mise en jeu ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) est appelée réaction de gaz à l'eau (réaction de shift en langue anglaise). La réaction est en général conduite à haute température dans un réacteur dit HT shift (high temperature shift). Le gaz de synthèse 7 obtenu - enrichi en H<sub>2</sub> et en CO<sub>2</sub> – est refroidi en 8, puis le gaz refroidi 9 est séché en 10 pour éliminer les molécules d'eau et obtenir ainsi un mélange gazeux sec 11, lequel est soumis à une étape de séparation dans une unité 12 d'adsorption par modulation de pression (ou PSA H<sub>2</sub>) permettant ainsi d'obtenir un flux à haute pression 13, enrichi en hydrogène à une pureté au moins égale à 98% et un gaz résiduaire 14 à basse pression contenant du dioxyde de carbone, mais aussi les autres gaz présents dans le gaz de synthèse : CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> et impuretés ainsi que l'hydrogène non extrait dans le PSA H<sub>2</sub>.

Le flux 14 est ensuite traité pour en capturer le CO<sub>2</sub> ; pour cela, il est comprimé (non représenté) de telle sorte que sa pression soit comprise entre 20 et 100 bars, puis il subit une ou plusieurs étapes successives de condensation/ séparation dans l'unité CPU 20 pour obtenir un flux liquide 21 enrichi en CO<sub>2</sub>, et un flux gazeux 22 (résiduaire de capture Rc), enrichi en hydrogène et en autres constituants incondensables, notamment en monoxyde de carbone.

Le flux gazeux 22 est ensuite soumis (après chauffage – non représenté – jusqu'à une température comprise entre 190 et 250°C) à une réaction de shift en 23 dans un réacteur de shift fonctionnant à basse température (low temperature shift ou LT shift)

en présence d'eau (l'addition d'eau vapeur est représentée mais non référencée). Ce passage du résiduaire de capture dans le réacteur de shift permet ainsi de transformer la plus grande partie du CO qu'il contient en CO<sub>2</sub>, pour le capturer, limitant ainsi la teneur en CO<sub>2</sub> dans les fumées. Le gaz shifté 24 contient un mélange d'hydrogène, de dioxyde de carbone, de méthane, d'azote, avec des traces de monoxyde de carbone, il est séché en 25 pour produire un gaz shifté sec 26, qui est ensuite introduit dans une unité de séparation 27. Selon le procédé de la Figure 1, cette unité de séparation est une unité de séparation par adsorption par modulation de pression via un PSA CO<sub>2</sub> qui produit un flux 29 enrichi en CO<sub>2</sub> et un flux 28, résiduaire de PSA CO<sub>2</sub>, contenant très majoritairement de l'hydrogène, du méthane en quantité importante, ainsi que du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et de l'azote en tant que constituants mineurs. Le flux 29, riche en CO<sub>2</sub>, est envoyé vers l'unité de capture de CO<sub>2</sub> pour y être traité, et le flux 28 est envoyé en tant que combustible propre (peu générateur de CO<sub>2</sub> dans les fumées) vers l'unité de reformage 2.

La Figure 2 décrit un deuxième mode de réalisation préféré du procédé de l'invention. Certains éléments communs aux 3 modes de réalisation de l'invention portent les mêmes numéros de référence. Les éléments différenciant portent des numéros différents. Une première partie du procédé – abstraction faite des variations de compositions et débits dues aux flux recyclés - jusqu'à obtention des flux 13 et 14 en sortie du PSA H<sub>2</sub> référencé 12, est identique dans les schémas des trois figures.

Le flux 14 est ensuite comprimé en 30 de telle sorte que sa pression soit de l'ordre de 30 bars. Le flux gazeux comprimé 31 est ensuite soumis (après chauffage jusqu'à une température comprise entre 190 et 250°C) à une réaction de shift en 32 dans un réacteur de shift fonctionnant à basse température (Low temperature Shift ou LT shift) en présence d'eau (non référencée). Ce passage du résiduaire de PSA dans le réacteur de shift permet ainsi de transformer la plus grande partie du CO qu'il contient en CO<sub>2</sub>, qui s'ajoute à celui déjà présent dans le flux 31. Le gaz shifté 33 contient de l'hydrogène, du dioxyde de carbone, du méthane, de l'azote, et des traces de monoxyde de carbone, il est séché en 34 pour produire un gaz shifté sec 35 qui subit ensuite une ou plusieurs étapes successives de condensation/ séparation dans l'unité CPU en 36 pour obtenir un flux liquide 38 enrichi en CO<sub>2</sub>, et un flux gazeux 37 enrichi en hydrogène et en autres constituants incondensables. Le flux 38 constitue le CO<sub>2</sub> produit par le procédé, le flux gazeux 37 (flux des incondensables ou résiduaire de capture) est enrichi en hydrogène. Il contient en outre les constituants incondensables, notamment méthane,

azote, monoxyde de carbone non transformé, mais aussi une partie non nulle du dioxyde de carbone.

En fonction des exigences et besoins à satisfaire, il existera différentes possibilités d'utilisation de ce flux 37, en effet, après l'étape de shift selon l'invention, les incondensables de l'unité de compression et purification de CO<sub>2</sub> contiennent essentiellement CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> s'il y en a dans le mélange d'hydrocarbures réformé et H<sub>2</sub>.

Parmi les utilisations envisageables, on citera :

- l'utilisation dans le four de reformage comme combustible propre ; par rapport à la solution actuelle, ce gaz présente un taux d'émission de CO<sub>2</sub> par unité de chaleur beaucoup plus faible car il ne contient presque plus de CO<sub>2</sub> ni de CO dont le pouvoir calorifique intrinsèque est presque trois fois plus faible que celui du CH<sub>4</sub>,
- le recyclage dans le mélange d'hydrocarbures en amont de la zone de reformage. Le CH<sub>4</sub> pourra ainsi être converti en hydrogène et CO. Il faudra prendre garde à ne pas accumuler l'azote dans le système en purgeant une partie de ce gaz,
- le recyclage en amont du PSA H<sub>2</sub>, permettant ainsi d'accroître la production d'hydrogène du système. Il faudra cette fois veiller à ne pas accumuler l'azote et le méthane. Dans ce cas, une étape de perméation membranaire est avantageuse.

Selon le schéma de la Figure 2, le flux 37 est ainsi traité en 39 par perméation membranaire pour obtenir un courant 41 riche en hydrogène que l'on recycle en amont du PSA H<sub>2</sub> et un résiduaire 40 sous pression. L'azote perméant très peu avec l'hydrogène, le recyclage de l'hydrogène à l'entrée du PSA ne conduit pas à une accumulation d'azote dans le procédé. Le résiduaire 40 est recyclé vers l'unité de reformage, pour partie en tant que charge en complément de la charge d'hydrocarbures et pour partie en tant que combustible.

La Figure 3 décrit un troisième mode de réalisation préféré du procédé de l'invention. Un certain nombre d'éléments communs aux 3 modes de réalisation de l'invention portent les mêmes numéros de référence. Les éléments différentiant portent des numéros différents. Une première partie du procédé – abstraction faite des variations de compositions et débits dues aux flux recyclés - jusqu'à obtention des flux 22 et 21 en sortie de l'unité CPU référencée 20, est identique dans les schémas des figures 1 et 3.

Le flux 22 est ensuite traité dans un module de perméation membranaire en 42 pour obtenir un courant 43 riche en hydrogène, CO et CO<sub>2</sub> et un résiduaire 44 sous pression. Le flux enrichi en hydrogène, CO et CO<sub>2</sub> 43 est ensuite soumis (après

chauffage jusqu'à une température comprise entre 190 et 250°C) à une réaction de shift en 45 dans un réacteur de shift fonctionnant à basse ou moyenne température (Low or Middle Temperature Shift) en présence d'eau (non référencée). Ce passage du perméat dans le réacteur de shift permet ainsi de transformer la plus grande partie du CO qu'il contient en CO<sub>2</sub>, qui s'ajoute à celui déjà présent dans le flux 43. Le gaz shifté 46 contient de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et des traces de monoxyde de carbone, il est recyclé en amont de l'unité de séchage 10.

Le résiduaire 44 de l'unité de perméation membranaire 42 est traité en 47 par perméation membranaire pour obtenir un courant 48 riche en CO<sub>2</sub> que l'on recycle en amont de l'unité CPU 20 et un résiduaire 49 sous pression. Le résiduaire 49 est recyclé vers l'unité de reformage en tant que combustible.

## Revendications

1. Procédé de production d'hydrogène combinée à une capture de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures comportant au moins les étapes
- 5 suivantes :
- une étape (a) de reformage du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention d'un gaz de synthèse contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du méthane, de la vapeur d'eau ainsi que des impuretés,
  - une étape (b) de refroidissement du gaz de synthèse avec récupération de la chaleur
  - 10 disponible,
  - une étape (c) de réaction de shift de tout ou partie du gaz de synthèse refroidi pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en présence d'eau avec production correspondante d'hydrogène,
  - une étape (d) de refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> issu de
  - 15 l'étape (c) avec séparation de l'eau condensée,
  - une étape (e) facultative de séchage additionnel du gaz de synthèse refroidi pour obtenir un gaz de synthèse sec,
  - une étape (f) de séparation de constituants du gaz de synthèse sec dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA H<sub>2</sub>) permettant l'obtention d'un flux à
  - 20 haute pression enrichi en hydrogène et d'un flux Rpsa de gaz résiduaire de PSA contenant majoritairement du dioxyde de carbone et de l'hydrogène, mais aussi du monoxyde de carbone, du méthane et des impuretés,
- ainsi que des étapes de traitement du flux Rpsa comportant au moins :
- une étape (g) de compression dudit flux Rpsa résiduaire telle que sa pression soit
  - 25 comprise entre 20 et 100 bars,
  - une étape (h) de traitement d'un flux X issu - directement ou indirectement - du flux Rpsa pour séparer du CO<sub>2</sub> permettant l'obtention d'un flux de CO<sub>2</sub> liquide ou supercritique et d'un résiduaire de capture Rc gazeux, enrichi en hydrogène et en autres constituants incondensables,
  - 30 - une étape (i) de traitement du résiduaire de capture Rc pour produire au moins un courant à recycler en tant que combustible dans le four de reformage,
- caractérisé en ce que le procédé comprend en outre - en aval de l'étape (f) - une étape (j) supplémentaire de traitement du flux Rpsa, laquelle étape (j) est située en amont d'une étape de séparation de CO<sub>2</sub>, et laquelle étape (j) est une deuxième étape de réaction de

shift pouvant être suivie d'une élimination d'eau, produisant ainsi un gaz sec appauvri en CO, et enrichi en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>, laquelle étape (j) est alimentée par le résiduaire de capture Rc issu de l'étape (h), et le gaz shifté issu de l'étape (j) est ensuite traité dans une étape (k) pour séparer le CO<sub>2</sub> qui sera renvoyé pour alimenter l'étape (h) et produire un gaz riche en H<sub>2</sub> apte à être recyclé comme combustible propre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (k) de traitement du gaz shifté issu de l'étape (j) est une étape d'adsorption par modulation de pression via un PSA CO<sub>2</sub> et en ce que le gaz résiduaire riche en H<sub>2</sub> issu de ladite étape (k) est recyclé comme combustible propre.

3. Installation pour une production d'hydrogène combinée à une capture de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comprenant au moins :

- un module de reformage du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention d'un gaz de synthèse,
- au moins un premier module de refroidissement du gaz de synthèse avec des moyens pour la récupération de la chaleur disponible,
- un module de conversion inverse à la vapeur (shift) du gaz de synthèse,
- un module de refroidissement du gaz de synthèse shifté avec condensation de la vapeur d'eau et récupération de l'eau condensée,
- un module optionnel de séchage du gaz de synthèse shifté et refroidi,
- une unité de purification par adsorption par modulation de pression (ou PSA) du gaz de synthèse sec permettant l'obtention d'hydrogène et d'un résiduaire Rpsa,

ainsi que :

- un module de compression apte à comprimer le résiduaire du PSA jusqu'à une pression comprise entre 20 et 100 bars,
- des moyens pour la mise en œuvre de l'étape (h) de traitement d'un flux X issu (directement ou indirectement) du flux Rpsa pour séparer du CO<sub>2</sub> permettant l'obtention d'un flux de CO<sub>2</sub> liquide ou supercritique et d'un résiduaire de capture Rc gazeux, enrichi en hydrogène et en autres constituants incondensables,
- des moyens de traitement du résiduaire de capture Rc pour produire au moins un courant à recycler en tant que combustible dans le four de reformage,

caractérisé en ce que l'installation comprend en outre:

- en aval du module de compression de l'étape (g) et en amont d'un moyen de séparation du CO<sub>2</sub>, un second module de conversion inverse pouvant être suivi d'un module d'élimination d'eau,
- des moyens d'alimentation du second module de conversion inverse en le résiduaire de capture Rc issu des moyens pour la mise en œuvre de l'étape (h),
- des moyens de traitement du gaz shifté issu de l'étape (j) pour séparer le CO<sub>2</sub> et produire un gaz riche en H<sub>2</sub>, ainsi que
- des moyens d'alimentation des moyens pour la mise en œuvre de l'étape (h) en ledit CO<sub>2</sub> séparé, et
- 10 - des moyens aptes à recycler ledit gaz riche en H<sub>2</sub> comme combustible.

4. Installation selon la revendication 3 dans laquelle lesdits moyens de traitement du gaz shifté issu de l'étape (j) pour séparer le CO<sub>2</sub> et produire un gaz riche en H<sub>2</sub> comprennent une unité de séparation de CO<sub>2</sub> par adsorption à modulation de pression du type PSA CO<sub>2</sub>.

15

1/3

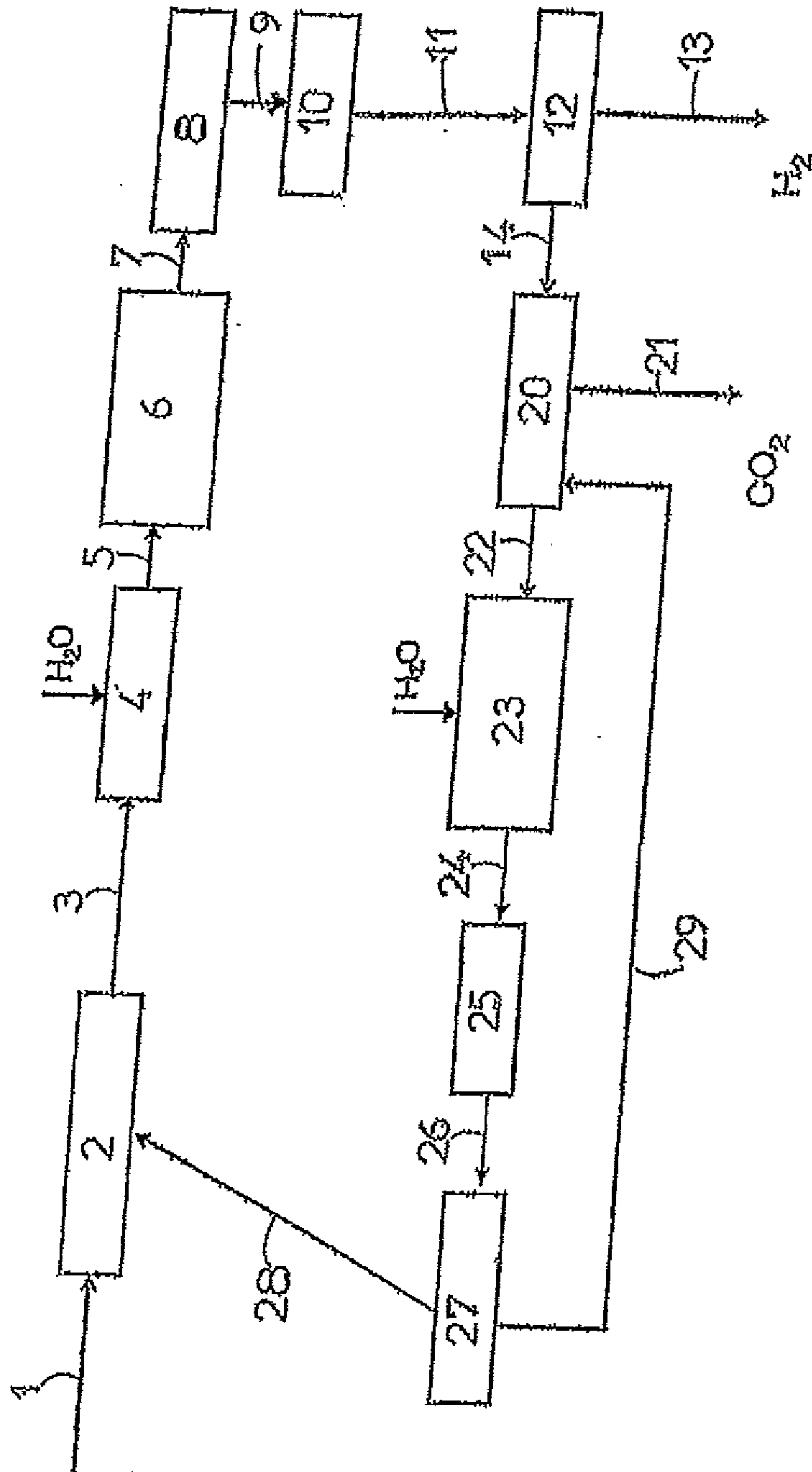


Fig. 1

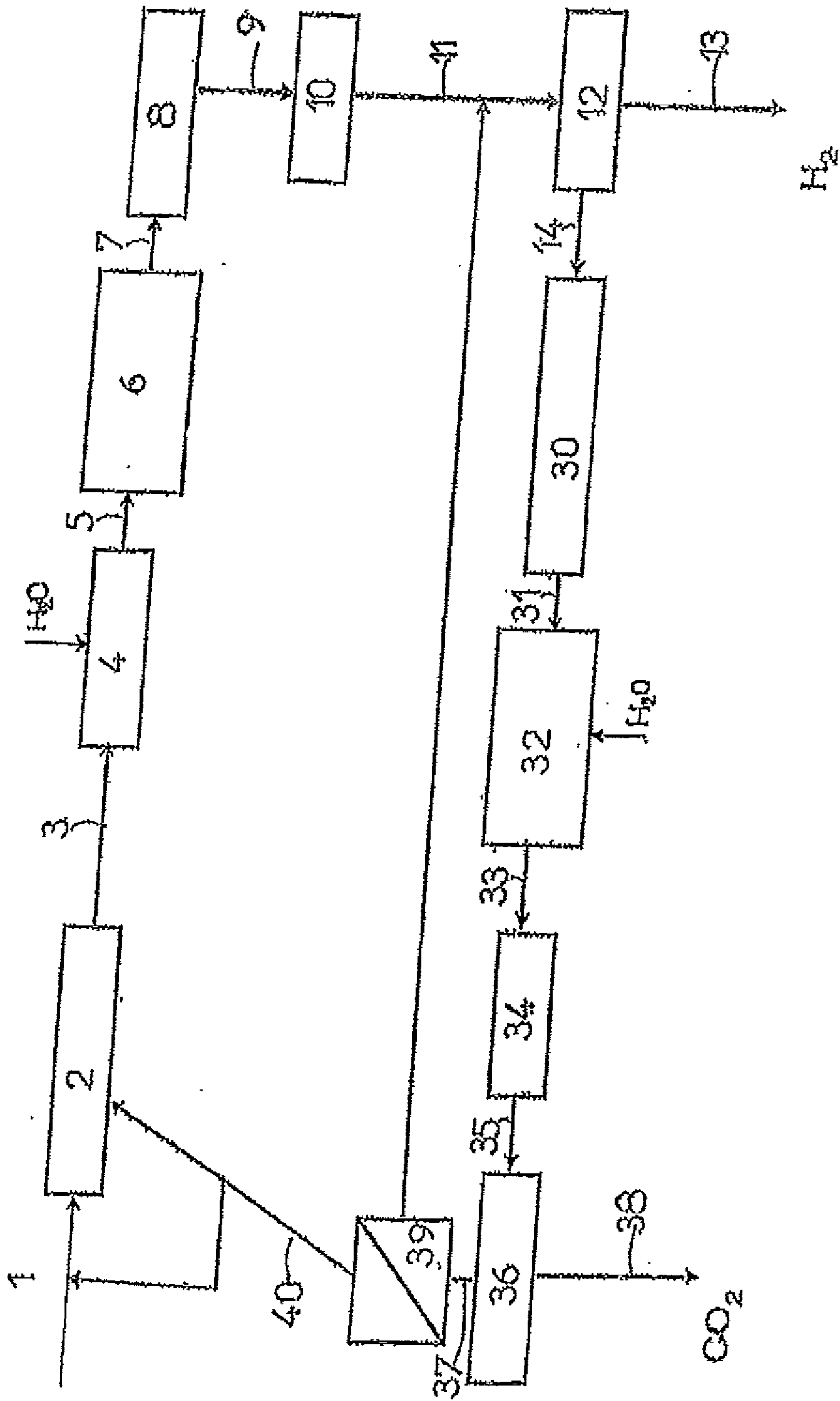


Fig. 2

3/3

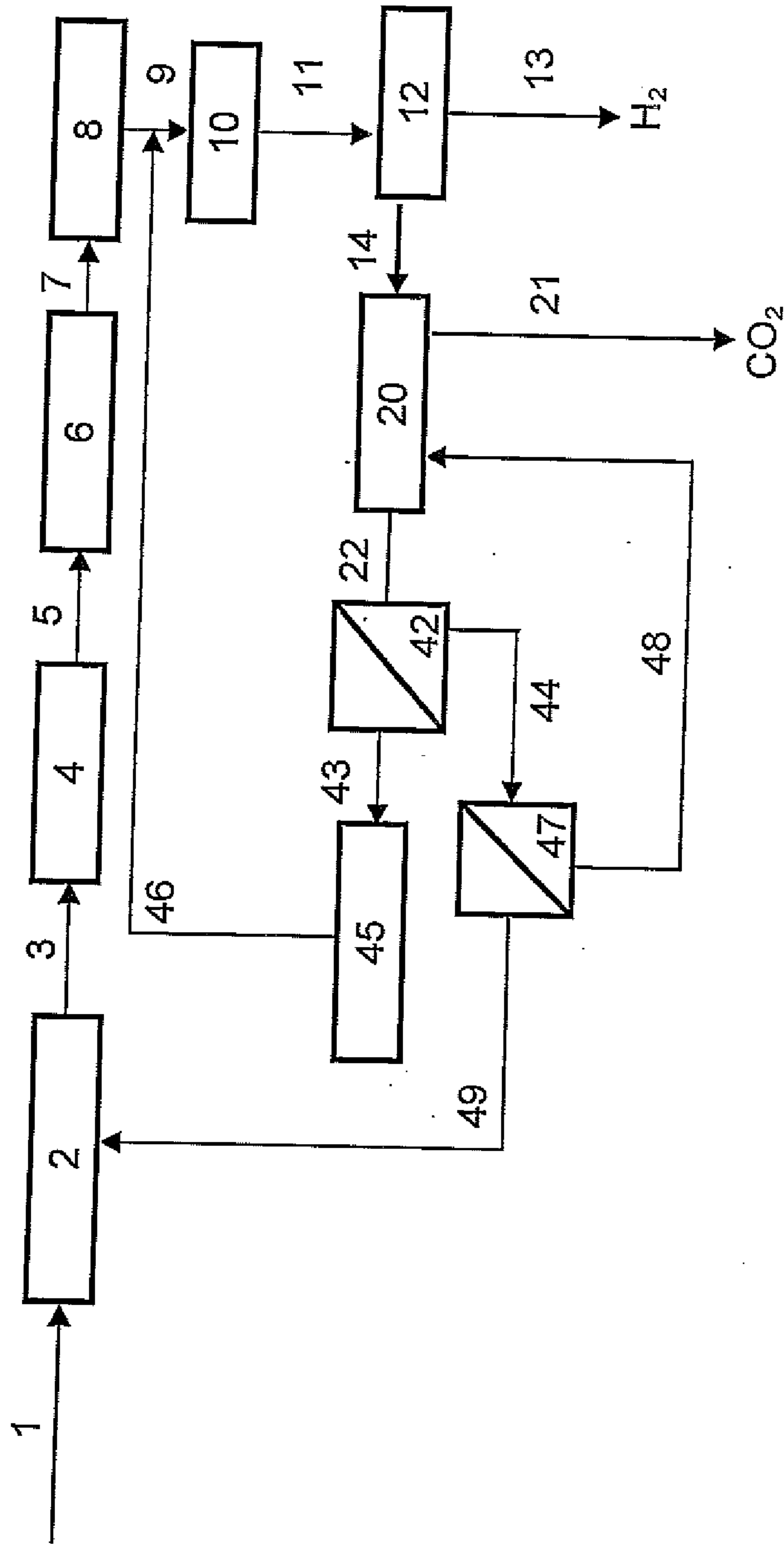


Fig 3.

